



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

REC'D 21 JUN 2004

WIPO

PCT

EP04150698

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterla-
gen stimmen mit der
ursprünglich eingereichten
Fassung der auf dem näch-
sten Blatt bezeichneten
europäischen Patentanmel-
dung überein.

The attached documents
are exact copies of the
European patent application
described on the following
page, as originally filed.

Les documents fixés à
cette attestation sont
conformes à la version
initialement déposée de
la demande de brevet
européen spécifiée à la
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

03010131.5

BEST AVAILABLE COPY

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

R C van Dijk

BEST AVAILABLE COPY



Anmeldung Nr:
Application no.: 03010131.5
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 05.05.03
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Sika Technology AG
Zugerstrasse 50
6340 Baar
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se referer à la description.)

Mannichbasenenthaltende Epoxidharzzusammensetzungen geeignet zur Anwendung bei
Hohen Temperaturen

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)
revendiquée(s)

Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

G08G59/00

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL
PT RO SE SI SK TR LI

1/22

2003-0003EP

SIKA TECHNOLOGY AG

Zugerstr. 50

CH-6340 Baar

(Schweiz)

5

**MANNICHBASEN-ENTHALTENDE EPOXIDHARZZUSAMMENSETZUNGEN
GEEIGNET ZUR ANWENDUNG BEI HOHEN TEMPERATUREN****Technisches Gebiet**

- 10 Die Erfindung betrifft zweikomponentige Epoxidharzsysteme, welche durch Kalthärtung ausgehärtet werden und ohne nachfolgendes Tempern hohe Glasumwandlungstemperaturen aufweisen.

Stand der Technik

- 15 Zweikomponentige Epoxidharzsysteme sind seit langem bekannt. Die erste Komponente umfasst mindestens ein Epoxidharz, während die zweite Komponente einen Härter umfasst. Beim Mischen der zwei Komponenten reagieren Epoxidharz und Härter miteinander, was eine Vernetzung bewirkt. Auf Aminen basierende Härter sind weit verbreitet. Die Eigenschaften eines
20 ausgehärteten Epoxidharzes hängen jedoch sehr stark von der Auswahl der eingesetzten Amine, der Applikationstemperatur und der Aushärtungstemperatur ab.

- Epoxidharzsysteme werden vielfach zur Erzielung von starren
25 Verklebungen eingesetzt. Solche Verklebungen sind vielfach strukturelle Verklebungen. Der Einsatzbereich von Verbunden, welche solche Verklebungen aufweisen, ist sehr vielfältig und umfasst sehr unterschiedliche Temperaturbereiche. Besonders für den Einsatz bei hohen Temperaturen ist die Glasumwandlungstemperatur des Klebstoffes ein äusserst wichtiger Faktor. Beim Überschreiten der Glasumwandlungstemperatur ändert der Klebstoff
30 markant seine Eigenschaften, wodurch eine sichere und langfristige Verklebung nicht gewährleistet werden kann.

Es sind deshalb schon vermehrt Anstrengungen unternommen worden, Epoxidharzsysteme zu entwickeln, die eine hohe Glasumwandlungs-

2/22

2003-0003EP

temperatur aufweisen. Erfolgreich sind hohe Glasumwandlungstemperaturen durch hitzehärtende Epoxidharzsysteme realisiert worden. Bei hitzehärtenden Epoxidsysteme werden typischerweise Temperaturen von deutlich höher als 100°C eingesetzt. Beispielsweise kann Epoxidharz unter dem Einfluss von

5 Dicyanamid (dicy) bei Temperaturen von üblicherweise über 120°C ausgehärtet werden. Die Aushärtung bei so hohen Temperaturen ist jedoch vielfach unmöglich oder nicht erwünscht.

Weiterhin ist es bekannt, dass die Glasumwandlungstemperatur bei vielen bei Raumtemperatur oder leicht erhöhten Temperaturen applizierten

10 Epoxidharz-Klebstoffen durch ein anschliessendes Tempern erhöht werden kann. Hierbei wird beispielsweise ein Epoxidharz-Klebstoff bei Raumtemperatur appliziert und nach dem Erreichen einer gewissen Frühfestigkeit über Nacht oder während einigen Tagen in einem Heizraum bei Temperaturen von beispielsweise 100°C gelagert. Der Erhöhung der Glasumwandlungs-

15 temperatur des Klebstoffs durch Tempern sind jedoch materialbedingt Grenzen gesetzt. Weiterhin ist es praktisch unmöglich grosse Teile oder gar Bauwerke in einen Heizraum zu verschieben oder künstlich grossflächig zu erwärmen.

Speziell beim Verkleben von grossen Bauteilen oder bei Aussenanwendungen im Hoch- und Tiefbau werden deshalb vermehrt

20 kalthärtende Klebstoffe gefordert, welche nach Mischung, Applikation und Aushärtung bei Raumtemperatur oder leicht erhöhten Temperaturen eine hohe Glasübergangstemperatur aufweisen. Auf eine zusätzliche Zuführung von künstlich erzeugter Hitze in Form einer Hitzehärtung oder als nachträgliches Tempern soll hierbei verzichtet werden.

25

Darstellung der Erfindung

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung zur Verfügung zu stellen, welche nach

30 Aushärtung bei einer Temperatur zwischen 5°C und 60°C eine hohe Glasumwandlungstemperatur aufweist.

3/22

2003-0003EP

Überraschenderweise wurde gefunden, dass dies durch den Einsatz von mindestens einer Mannichbase in der Härter-Komponente erreicht werden kann.

5 Mit einer solchen zweikomponentigen Epoxidharz-Zusammensetzung können praxistaugliche Systeme formuliert werden, die einerseits bei Raumtemperatur aushärten und andererseits nach der Aushärtung Glasumwandlungstemperaturen von höher als 80 °C aufweisen, ohne dass ein nachträgliches Tempern nötig ist, was zur verlässlichen Verwendung dieser Epoxidharz-Zusammensetzungen auch bei höheren Temperaturen führt.

10 Die Glasumwandlungstemperatur kann auf mehrere verschiedene Arten gemessen werden. Je nach angewandter Methode können jedoch die ermittelten Werte variieren. Deshalb soll hier und im Folgenden unter ‚Glasumwandlungstemperatur‘, auch als ‚T_g‘ bezeichnet, die mittels DSC aus der halben Höhe nach pr EN 12614 ermittelten Werte bezeichnen.

15

Somit ist es ermöglicht, Epoxidharz-Zusammensetzungen auch für solche Anwendungen zu verwenden, wo eine übliche Hitzehärtung oder Tempern nicht möglich oder nicht gewünscht ist.

20 Weg zur Ausführung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzungen, welche in der Härter-Komponente mindestens eine Mannichbase enthalten, und nach Aushärtung bei einer Temperatur zwischen 5°C und 60°C eine Glasumwandlungstemperatur von mehr als 80°C aufweisen.

25

Geeignete Mannichbasen lassen sich aus phenolischen Verbindungen, Formaldehyd, und Polyaminen herstellen.

30

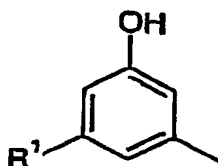
Als phenolische Verbindungen sind insbesondere solche geeignet, welche an o- und / oder p-Stellung zur Phenolgruppe unsubstituierte Positionen aufweisen. Beispiele hierfür sind Hydroxynaphtaline, Polyhydroxynaphtaline, Alkylphenole, Dialkylphenole, verbrückte Phenole, wie

4/22

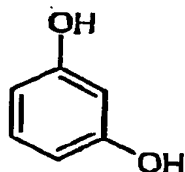
2003-0003EP

beispielsweise Tetrahydronaphtole. Auch polyphenolische Verbindungen, sowohl einkernige als auch mehrkernige, sind mitumfasst. Beispiele für solche polyphenolische Verbindungen sind Brenzkatechin, Resorcin, Pyrogallol, Phloroglucin, Bisphenol-A, Bisphenol-F.

- 5 Insbesondere als geeignete Mannichbasen haben sich gezeigt, zu deren Herstellung eine phenolische Verbindung der Formel (I) oder (II)



(I)



(II)

sowie Formaldehyd und mindestens ein Polyamin verwendet werden, wobei R¹ hierbei H oder CH₃ darstellen,

- 10 Als besonders bevorzugt gilt m-Kresol, wo in Formel (I) R¹ ein Wasserstoffatom darstellt.

- Formaldehyd kann in dem Fachmann üblicherweise bekannten Formen direkt oder aus formaldehydabspaltenden Verbindungen zur Anwendung kommen. Bevorzugt ist Formaldehyd in Form als para-
15 Formaldehyd oder als Formalin-Lösung. Besonders bevorzugt ist Formalin-Lösung.

- Unter 'Polyamin' wird eine Verbindung verstanden, welche zwei oder mehrere primäre Aminogruppen aufweist. Solche Polyamine sind dem
20 Fachmann auf dem Gebiet der Epoxid- und Polyurethan-Chemie als Vernetzungsmittel bekannt. Besonders geeignet sind:

- Aliphatische Polyamine wie Ethylendiamin, 1,2- und 1,3-Propandiamin, 2-Methyl-1,2-propandiamin, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiamin, 1,3- und 1,4-Butandiamin, 1,3- und 1,5-Pentandiamin, 1,5-Diamino-2-
25 methylpentan (MPMD), 1,6-Hexandiamin, 2,2,4- und 2,4,4-

5/22

2003-0003EP

Trimethylhexamethylendiamin, 1,7-Heptandiamin, 1,8-Octandiamin, 4-Aminomethyl-1,8-octandiamin, Methyl-bis-(3-aminopropyl)amin, 1,3-Diaminopentan (DAMP), 2,5-Dimethyl-1,6-hexamethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin (3,6-Diaza-octamethylendiamin), Tetraethylenpentamin, Pentamethylenhexamin, Dipropylentriamin, Tripropylentetramin, Tetrapropylenpentamin, 4,7-Diaza-decamethylen-1,10-diamin sowie Mischungen der vorgenannten Polyamine.

-cycloaliphatische Polyamine wie 1,3- und 1,4-Diaminocyclohexan, 1,2-Diaminocyclohexan (DCH), Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan (PACM), Bis-(4-amino-3-methylcyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3-ethylcyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3,5-dimethylcyclohexyl)-methan, 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan (= Isophorondiamin oder IPDA), 2- und 4-Methyl-1,3-diaminocyclohexan, 1,3- und 1,4-Bis-(aminomethyl)cyclohexan, 1,3-2,5(2,6)-Bis-(aminomethyl)-bicyclo[2.2.1]heptan (NBDA, hergestellt von Mitsui Chemicals), 3(4),8(9)-Bis-(aminomethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan, 3,9-Bis-(3-aminopropyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecan, 1,3- und 1,4-Xylylendiamin, Octahydro-4,7-methano-indene-2,5-diamin, Octahydro-4,7-methano-indene-1,6-diamin, Ethergruppen-haltige aliphatische Polyamine wie Bis-(2-aminoethyl)ether, und höhere Oligomere davon, sowie Mischungen der vorgenannten Polyamine.

-aromatische Amine wie Toluylendiamin, Phenylendiamin, 4,4 -methyldianilin (MDA) sowie Mischungen der vorgenannten Polyamine.

Bevorzugt sind Polyamine ausgewählt aus der Gruppe umfassend DAMP, IPDA, 1,3- und 1,4-Diaminocyclohexan, 1,2-Diaminocyclohexan 1,3- und 1,4-Butandiamin, 1,3- und 1,5-Pentandiamin, MPMD, 1,3-Xylylendiamin, 1,3-Bis-(aminomethyl)cyclohexan, Diethylentriamin, Triethylentetramin (3,6-Diaza-octamethylendiamin), Tetraethylenpentamin, Pentamethylenhexamin, Dipropylentriamin, Tripropylentetramin, Tetrapropylenpentamin, 4,7-Diaza-decamethylen-1,10-diamin, Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3-methylcyclohexyl)-methan, 3(4),8(9)-Bis-(aminomethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan sowie Mischungen davon.

6/22

2003-0003EP

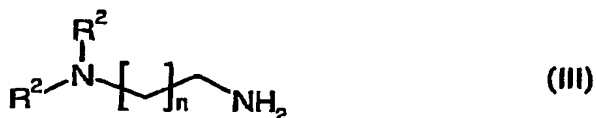
Besonders bevorzugt sind die Polyamine ausgewählt aus der Gruppe umfassend 1,3-Xylylendiamin, 1,3-Bis-(aminomethyl)cyclohexan, Diethylen-triamin, Triethylentetramin (3,6-Diaza-octamethyldiamin), Tetraethylen-pentamin, IPDA, 1,2-Diaminocyclohexan, 4,7-Diaza-decamethylen-1,10-diamin
5 sowie Mischungen davon.

Selbstverständlich sind auch Mischungen solcher Polyamine mit anderen Polyaminen oder anderen Aminen möglich.

10

Mannichbasen lassen sich aus phenolischen Verbindungen, Formaldehyd, und Polyaminen herstellen. Die Herstellung von Mannichbasen ist nach üblichen Verfahren möglich.

Es hat sich gezeigt, dass ein zweistufiges Herstellverfahren von Vorteil
15 ist. Hierbei werden in einer ersten Stufe die phenolische Verbindung, insbesondere eine phenolische Verbindung der Formel (I) oder (II), mit Formaldehyd unter Einfluss einer Base zur Reaktion gebracht. Diese Base kann ein tertiäres Amin, Alkalihydroxid, Erdalkalihydroxid oder Mischungen davon sein. Besonders geeignet sind tertiäre Amine, insbesondere tertiäre
20 Amine, die zusätzlich noch primäre Aminogruppen aufweisen, wie beispielsweise 1-(2-Aminoethyl)-piperazin. Bevorzugt sind tertiäre Amine der Formel (III), in welchen die Reste R^2 ein C_1 - C_6 -Alkyl darstellen und $n = 1, 2$, oder 3 bedeuten.



25

Als R^2 bevorzugt ist $R^2 = \text{Methyl}$ oder Ethyl, insbesondere $R^2 = \text{Methyl}$.
Als n bevorzugt ist $n = 2$.

Vorteilhaft wird in der ersten Stufe der Formaldehyd zu einer Mischung
30 der phenolischen Komponente und der Base, insbesondere zu einer Mischung

7/22

2003-0003EP

der phenolischen Verbindung der Formel (I) oder (II) und einem tertiären Amins, zugegeben. Die Zugabe ist vorteilhaft derart gestaltet, dass unter Kühlung der ebenfalls gekühlte Formaldehyd langsam zu gegeben wird, so dass nur ein geringfügiger Temperaturanstieg festgestellt wird.

5

In einer zweiten Stufe wird eine Umsetzung mit mindestens einem Polyamin durchgeführt. Vorteilhaft wird in der zweiten Stufe langsam das aus der ersten Stufe resultierende Produkt zum Polyamin zugegeben.

10 Dem Fachmann ist klar, dass bei dieser Art von Umsetzung in geringem Masse auch noch nicht reagierte Bestandteile im Endprodukt vorhanden sein können.

15 Unter gewissen Bedingungen führen jedoch auch einstufige Verfahren, in welchen phenolische Komponente, Formaldehyd und Polyamin zur Reaktion gebracht werden zu Mannichbasen, die in erfindungsgemässen Epoxidharz-Zusammensetzungen verwendet werden können.

20 Die Mannichbase weist nebst sekundären Aminogruppen auch primäre Aminogruppen auf.

25 Die Mannichbase weist vorteilhaft keinen oder zumindest einen kleinen Anteil an mehrkernigen Oligomeren auf. Bevorzugt ist der Oligomerenanteil kleiner als 20 Gewichts-%, insbesondere kleiner als 10 Gewichts-% bezogen auf das Gewicht der Mannichbase.

30 Weiterhin vorteilhaft ist, wenn die Mannichbase weniger als 1 Gewichts-%, insbesondere weniger als 0.5 Gewichts-%, bevorzugt weniger als 0.1 Gewichts-%, an nicht reagierter phenolischer Verbindung bezogen auf das Gewicht der Mannichbase aufweist.

8 / 22

2003-0003EP

Die Mannichbase weist vorteilhaft eine niedrige Viskosität auf. Für die Formulierung von Klebstoffen sind insbesondere geeignet Viskositäten 200 bis 1000 mPas, insbesondere zwischen 200 und 700 mPas.

5 Die beschriebene Mannichbase ist ein Bestandteil der Härterkomponente einer zweikomponentigen Epoxidharz-Zusammensetzung. Sie kann alleine oder in Verbindung mit anderen in Härter-Komponenten für zweikomponentigen Epoxidharz-Zusammensetzungen üblichen Bestandteilen
10 vermischt vorkommen. Insbesondere geeignet sind hierfür andere Amine, insbesondere Polyamine, adduktisierte Amin-Härter, Beschleuniger, Zusatzstoffe wie Additive, Pigmente und Füllstoffe. Als Beschleuniger bevorzugt sind Tris-(2,4,6-dimethylaminomethyl)-phenol und Aminoethylpiperazin. Auch Extender oder Verdünner sind möglich, allerdings ist in diesen Fällen stark darauf zu
15 achten, dass die dadurch verursachte Erniedrigung der Glasumwandlungstemperatur nicht so gross ausfällt, dass die Glasumwandlungstemperatur der ausgehärteten Epoxidharz-Zusammensetzung tiefer als die geplante Gebrauchstemperatur des Epoxidsystems zu liegen kommt.

Die Herstellung einer solchen Härterkomponente kann auf üblichen Rührwerken erfolgen.

20

Die erfindungsgemässe zweikomponentigen Epoxidharz-Zusammensetzung weist eine Harzkomponente auf. Diese Harzkomponente umfasst Epoxidharze. Epoxidharze sind die dem Epoxidharz-Fachmann bekannten Epoxidharze, besonders die Epoxidharze auf Basis von Diglycidylether von
25 Bisphenol-A, Bisphenol-F und Bisphenol-A/F-Mischungen. Neben den Flüssigharzen sind besonders die Festharze von grosser Wichtigkeit. Von besonderem Interesse sind Novolak-Harze. Des weiteren sind Reaktivverdünner übliche Bestandteile der Harzkomponente. Bevorzugt sind Reaktivverdünner mit zwei oder mehreren, insbesondere zwei oder drei, Glycidylgruppen.
30 Des weiteren geeignete Reaktivverdünner sind N-Glycidylether, welche als Reaktionsprodukt aus Epichlorhydrin und Aminen hergestellt werden können. Für diese Umsetzung geeignete Amine sind Anilin, m-Xylylendiamin (MXDA), 4,4 -Methyldianilin (MDA), oder Bis(4-methylaminophenyl)methan.

9/22

2003-0003EP

Insbesondere als N-Glycidylether geeignet sind p-Hydroxyaminobenzol-Triglycidyladdukt, MXDA-Tetraglycidyladdukt, MDA-Tetraglycidyladdukt.

Weitere Bestandteile können Extender, Verdünner, Beschleuniger, Zusatzstoffe wie Additive, Pigmente und Füllstoffe darstellen. Bei der Verwendung von Reaktivverdünnern, Extendern und Verdünnern ist stark darauf zu achten, dass die dadurch verursachte Erniedrigung der Glasumwandlungstemperatur nicht so gross ausfällt, dass die Glasumwandlungstemperatur der ausgehärteten Epoxidharz-Zusammensetzung tiefer als die geplante Gebrauchstemperatur des Epoxidsystems zu liegen kommt.

Die Herstellung einer solchen Epoxidharz-Komponente kann auf üblichen Rührwerken erfolgen.

Das Mischungsverhältnis von Epoxidharz-Komponente und Härter-Komponente ist vorteilhaft derart zu wählen, dass in der dem Fachmann bekannten Art und Weise Epoxid- und Amin-Gruppen stöchiometrisch miteinander reagieren. Es kann aber auch von diesem Verhältnis abgewichen werden und unter Umständen bis etwa 20% unter- oder überhärtet werden.

Die Mischung der zwei Komponenten kann manuell oder maschinell erfolgen. Ungefüllte Systeme oder leicht pastöse Systeme können einfach mit Rührer oder Mischgeräten wie 2C-Kartuschenpistolen oder mit Pumpen in Kombination mit Statikmischern oder dynamischen Mixern gemischt werden. Hochgefüllte Systeme werden vorteilhaft mittels Rührer von Hand oder Rührwerk gemischt.

Die erfindungsgemässe zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung lässt sich vielseitig einsetzen. So ist ein Einsatz als Beschichtung, Lack, Belag oder Dicht- oder Klebstoff möglich. Insbesondere die Verwendung als Klebstoff ist von besonderem Interesse. Als besonders bevorzugt gilt die Verwendung als Klebstoff für die Anwendung im Hoch- oder Tiefbau. Besonders wichtig ist die Verwendung als Klebstoff zur statischer

10/22

2003-0003EP

Verstärkung eingesetzt. Als wichtige Anwendung ist der Einsatz als struktureller Klebstoff.

Für die Verwendung als Klebstoff wird die zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung gemischt und zumindest auf eine
5 Feststoffoberfläche appliziert und anschliessend mit einer weiteren Feststoffoberfläche kontaktiert. Es ist auch möglich, dass der Klebstoff in einen Spalt eingepresst wird und dort aushärtet. Nach dem Aushärten der Epoxidharz-Zusammensetzung kann ein so hergestellte Verklebung belastet werden. Bis zum Erreichen der maximalen Festigkeit können durchaus einige
10 Wochen verstreichen.

Es wurde weiterhin gefunden, dass diese Systeme längere Topfzeiten aufweisen als bekannte Mannichbasen, welche aus Phenol, p-tert.-Butylphenol, Nonylphenol und/oder Bisphenol-A sowie Polyaminen mittels konventioneller Technik hergestellt werden.

15 Die zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung wird gemischt und appliziert. Sie kann kaltgehärtet werden, d.h. bei Temperaturen zwischen 5°C und 60 °C ausgehärtet werden. Vorteilhaft werden die Komponenten ebenfalls bei Temperaturen zwischen 5 und 60 °C gemischt und appliziert.

20 Diese Temperaturen beschreiben die Umgebungstemperaturen, bei denen ein Klebstoff üblicherweise, vor allem im Hoch- und Tiefbau, appliziert und ausgehärtet wird. Besonders wichtig ist der Bereich zwischen 10°C und 50°C, insbesondere der Bereich zwischen 10°C und 30°C. Die Applikation bei Temperaturen im Bereich der Raumtemperatur ist besonders häufig. Für die
25 Eigenschaften des ausgehärteten Epoxidharz-Zusammensetzung ist vor allem die Aushärtetemperatur relevant. Deshalb ist eine Aushärtung bei einer Temperatur zwischen 10°C und 50°C, insbesondere zwischen 10°C und 30°C, bevorzugt.

Der Verzicht von künstlich zugeführter Wärme reduziert Applikations-
30 sowie Fertigungskosten. Grossflächige Objekte können zudem mit üblichen Mitteln nur schwer bis gar nicht künstlich erwärmt werden. Das Wegfallen der Notwendigkeit einer solchen künstlich erzeugten grossflächigen Erwärmung

11/22

2003-0003EP

lässt erst Anwendungen auf grossen Objekten zu, wie sie im Hoch- oder Tiefbau üblich sind.

- Bei Temperaturen von tiefer als 5 °C ist eine genügend gute
- 5 Aushärtung nicht gewährleistet. Beim Einsatz von Temperaturen von höher als 60°C wird der Einsatz von künstlicher Wärmequellen benötigt. Dem Fachmann ist klar, dass das Mischen, die Applikation sowie das Aushärten auch bei höheren Temperaturen möglich sind. Die allenfalls dafür notwendigen Anpassungen von Topfzeit und Viskositäten können durch dem Fachmann
- 10 bekannten Techniken erreicht werden. Ebenso kann ein nachfolgendes Tempern durchgeführt werden. Auch in diesen Fällen sind Glasumwandlungstemperaturen von höher als 80°C realisierbar. Dem Fachmann ist ebenfalls klar, dass die ausgehärtete zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung nicht zwingendermassen bei höheren
- 15 Gebrauchstemperaturen eingesetzt werden muss. Eine solche kaltgehärtete zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung kann durchaus bei Raumtemperatur eingesetzt werden.

- Typischerweise werden die erfindungsgemässen zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzungen bei Raumtemperatur oder bei leicht erhöhter
- 20 Temperatur gemischt, appliziert und anschliessend bei dieser Umgebungstemperatur ausgehärtet. Nach Aushärtung kann beim Gebrauch des gehärteten Epoxidharzes die Temperatur bis nahe an die Glasumwandlungstemperatur gelangen, ohne dass die mechanischen Eigenschaften zu stark negativ beeinflusst werden. Insbesondere bei der
- 25 Verwendung des Epoxidharz-Zusammensetzung als Klebstoff darf bei der Gebrauchstemperatur die Kraftübertragung zwischen den Klebpartnern nicht markant beeinträchtigt werden oder ein Versagen der Haftung oder ein Kriechen des Klebstoffs auftreten.

- 30 Die erfindungsgemässen zweikomponentigen Epoxidharz-Zusammensetzungen weisen nach der Aushärtung eine Glasumwandlungstemperatur von über 80°C, vorzugsweise über 100°C, insbesondere im Bereich zwischen 100°C und 150°C, auf.

12/22

2003-0003EP

Beispielsweise kann eine erfindungsgemäße zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung als Klebstoff für das Verkleben von faserverstärkten Composites eingesetzt werden. Ein illustrierendes Beispiel
5 hierfür ist das Verkleben von Kohlenfaser-Lamellen beim Verstärken von Bauwerken, wie Brücken.

Weiterhin können erfindungsgemäße zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzungen als Kunststoffmatrix für die Herstellung von faserverstärkten Composites eingesetzt werden. So lassen sich beispielsweise
10 Kohlen- oder Glasfasern in eine zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung einbetten und können im ausgehärteten Zustand als Faser-Composite, beispielsweise in Form einer Lamelle, zum Einsatz kommen.

Ebenso können beispielsweise Fasergewebe oder -gelege mittels einer zweikomponentigen Epoxidharz-Zusammensetzung auf ein Bauwerk
15 appliziert werden, und dort mit dem Bauwerk zusammen ein faserverstärktes Composite bilden.

Beispiele

20 Die im Folgenden genannten Beispiele dienen zur Veranschaulichung der Erfindung

Beispiel einer zweistufigen Mannichbasenherstellung

Herstellung 1. Stufe

25 86.4g m-Kresol wurde in einem Glaskolben vorgelegt und mit 81.3 g 1,3-N,N-Dimethylaminopropylamin versetzt. Das Gemisch wurde auf 20°C gekühlt und dann wurde langsam und unter Kühlung 197 g kalte Formalinlösung (36.5 % in Wasser) zugetropft. Es trat eine deutliche Wärmetönung auf. Die Innentemperatur wurde zwischen 40°C und 45°C
30 gehalten. Nach der Beendigung der Zugabe wurde noch während 1 Stunden bei 40 – 45°C gerührt.

13/22

2003-0003EP

Herstellung 2. Stufe

Das in Tabelle 1 angegebene Polyamin wurde im Reaktor bei RT unter Stickstoff vorgelegt, auf 80°C erwärmt und das aus der ersten Stufe resultierende Zwischenprodukt unter Rühren langsam zugegossen. Es trat eine milde Wärmetönung auf. Unter Stickstoff wurde aufgeheizt auf ca. 110°C und gleichzeitig das Reaktionswasser unter Normaldruck abdestilliert. Nach 80% der theoretischen Menge Reaktionswasser wurde Vakuum angelegt und bis zur theoretischen Wassermenge abdestilliert.

10 **Beispiel einer einstufigen Mannichbasenherstellung**

342 g 1,2 Diaminocyclohexan (DCH), 129 g Aminoethylpiperazin, sowie 122 g 3,5-Xylenol wurden vorgelegt. Unter Kühlung wurde bei einer Temperatur von 20 bis 30°C 197 g kalte Formalinlösung (36.5 % in Wasser) zugetropft. Es trat eine erhebliche Wärmetönung auf. Unter Stickstoff wurde aufgeheizt auf ca. 110°C und gleichzeitig das Reaktionswasser unter Normaldruck abdestilliert. Nach 80% der theoretischen Menge Reaktionswasser wurde Vakuum angelegt und bis zur theoretischen Wassermenge abdestilliert.

Bezeichnung	Polyamin	Eingesetzte Menge Polyamin in 2 stufiger Herstellung (g)	Viskosität (mPas)
MB1	DETA	330	288
MB2	Laromin C260	638	14180
MB3	DCH	306	466
MB4	IPD	457	3272
MB5	MXDA	365	772
Ref. 1	Laromin C260	-	151
Ref. 2	IPD	-	19

Tabelle 1 Mannichbasen und Referenzen.

20

Tabelle 1 zeigt die Eigenschaften der auf Raumtemperatur abgekühlten Mannichbasen. Die angegebenen Viskositäten beziehen sich auf eine Abmischung mit 5 Gew.-% Beschleuniger Tris-(2,4,6-dimethylamino-

14 / 22

2003-0003EP

methyl)-phenol (Araldite HY-960, Vantico). Die Viskosität wurde als Rotationsviskosimetrie mittels Rheomat (Kegel/Platte) nach DIN EN ISO 3219 bestimmt. **Ref. 1** und **Ref. 2**, als Vergleich, sind keine Mannichbasen, sondern Amine.

- 5 Tabelle 2 zeigt die Eigenschaften von zweikomponentigen Epoxidharz-Zusammensetzungen. Die Epoxidharz-Komponente stellte hierbei jeweils eine Mischung bestehend aus 85% Bisphenol-A-Diglydiylether (kommerziell erhältlich von Vantico als Araldite GY-250) und 15% Trimethylolpropan-Triglycidylether dar. Zusammensetzungen wurden bei 20 bis 23°C und 50%
10 relativer Luftfeuchtigkeit wurden mit einem Härter bestehend aus der 95 Gew.-% Mannichbase oder Polyamin und 5 Gew. % Tris-(2,4,6-dimethylamino-methyl)-phenol (Araldite HY-960, Vantico) stöchiometrisch in Bezug Amin-H-/Epoxygruppen gemischt und während 7 Tagen bei diesen Bedingungen ausgehärtet.

15

Bezeichnung	Topfzeit	Tg (°C)
MB1	20min	103
MB2	1h 54min	105
MB3	47min	128
MB4	48min	122
MB5	27min	109
Ref. 1	4h 49min	59
Ref. 2	1h 37min	73

Tabelle 2 Eigenschaften der Zusammensetzungen.

Die Topfzeit wurde von einer 100g- Mischung in einem isolierten zylindrischen Becher bei 23°C mittels Geltimer bestimmt.

- 20 Die Glasumwandlungstemperatur (Tg) wurde gemäss EN 12614 mittels DSC ermittelt. Hierzu wurde die ausgehärtete Probe zuerst auf +5°C gekühlt und anschliessend mit einer Heizrate von 10K / Minute auf 160°C (Relaxation des Polymergefüges) in einem ersten Durchlauf erhitzt. Danach wurde die Probe mit 50K / Minute auf +5°C gekühlt und bei 5°C während für 10 Minuten gehalten und in einem zweiten Durchlauf mit einer Heizrate von 10K /

15/22

2003-0003EP

Minute auf 160°C erhitzt. Aus dem Messdiagramm des zweiten Durchlaufs wurde die Glasumwandlungstemperatur (T_g) aus der halben Höhe ermittelt.

- Tabellen 1 und 2 zeigen, dass die Mannichbasen hergestellt werden können, die einerseits eine niedrige Viskosität aufweisen und andererseits dass mit solchen Mannichbasen enthaltenden Zusammensetzungen, im Gegensatz zu bekannten kalthärtenden Polyaminen (*Ref. 1* und *Ref. 2*), höhere Glasumwandlungstemperaturen erreicht werden können.

- 10 Tabelle 3 zeigt Härter, welche eine Abmischung von Mannichbasen mit Polyaminen darstellen.

Bezeichnung	Mannichbasen-Polyamin-Mischung	Verhältnis Mannichbase/Polyamin w:w	Viskosität (mPas)*
MB6	MB1/DETA	1:1	51
MB7	MB3/DETA	1:1	29
MB8	MB1/DCH	1:1	30

Tabelle 3 Eigenschaften von Mannichbasen/Polyamin-Abmischungen.

* Bestimmt als Abmischung mit 5 Gew.-% Beschleuniger Tris-(2,4,6-dimethylaminomethyl)-phenol (Araldite HY-960, Vantico)

- 15 Tabelle 4 zeigt die Eigenschaften von zweikomponentigen Epoxidharz-Zusammensetzungen enthaltend Mannichbasen/Polyamin-Härter aus Tabelle 3 Die zur Ermittlung dieser Werte verwendeten Methode wurden bereits beschrieben.

16/22

2003-0003EP

Bezeichnung	Topfzeit	Tg (°C)
MB6	32 min	98
MB7	27 min	110
MB8	55 min	108
Ref. 1	4h 49min	59
Ref.2	1h 37min	73

Tabelle 4 Eigenschaften von Mannichbasen/Polyamin-Abmischungen enthaltenden Zusammensetzungen.

Tabellen 4 und 5 zeigen, dass auch Abmischungen von Mannichbasen mit Polyaminen mit den gewünschten Eigenschaften führen. Es ist jedoch ersichtlich, dass die Abmischung von Polyminen zu einer Absenkung der Glasumwandlungstemperatur führt. Deshalb sind Menge und Art des zugebenen Polyamins zu beachten.

Tabelle 5 zeigt die Eigenschaften der Mannichbasen, welche gemäss einem ein- oder zweistufigem Verfahren hergestellt wurden, beziehungsweise die Eigenschaften einer diesen enthaltenden zweikomponentigen Epoxidharz-Zusammensetzung. Die zur Ermittlung dieser Werte verwendeten Methode wurden bereits beschrieben

Bezeichnung	Stufen	Polyamin	Phenolische Verbindung	Viskosität * (mPas)	Tg
MB3	2	DCH	m-Kresol	466	128
MB9	2	DCH	3,5-Xylenol	497	125
MB10	1	DCH	3,5-Xylenol	2036	93

Tabelle 5 Vergleich von ein- und zweistufigem Herstellverfahren.

* Bestimmt als Abmischung mit 5 Gew.-% Beschleuniger Tris-(2,4,6-dimethylaminomethyl)-phenol (Araldite HY-960, Vantico)

Aus Tabelle 5 ist ersichtlich, dass sowohl ein- als auch zweistufige Verfahren zu geeigneten Mannichbasen beziehungsweise zu geeigneten

17/22

2003-0003EP

Zusammensetzungen führen, dass aber das zweistufige Verfahren vorteilhaft, sowohl in der Viskosität als auch der Glasumwandlungstemperatur ist.

Beispiele: Verwendung als Klebstoff

- 5 Es wurden die folgenden, in Tabelle 6 angegebenen, Härterkomponenten hergestellt. Diese wurden zusammen mit der bereits beschriebenen Epoxidharz-Komponente ausgehärtet. Im Falle der gefüllten Komponente wurde zur Aushärtung in *Bsp. 4* ebenfalls eine gefüllte Harzkomponente verwendet, die aus 25 Gew.-% Harz, 60 Gew.-% Quarzsand
10 sowie 15 Gew.-% Quarzmehl bestand.

Die Zugfestigkeit wurde an Prüfkörpern, welche bei 23°C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit während 7 Tagen ausgehärtet wurden, nach ISO 527 mit einer Zuggeschwindigkeit von 5 mm/min bestimmt.

- 15 Die Stahlhaftung wurde auf verklebten Stahlprüfkörpern, welche bei 23°C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit während 7 Tagen ausgehärtet wurden, nach ISO 4624 mit 100 N/s bestimmt.

	<i>Bsp.1</i>	<i>Bsp.2</i>	<i>Bsp.3</i>	<i>Bsp.4</i>
Härterkomponente				
<i>MB1</i> (Gew.-%)	95	-	-	-
<i>MB6</i> (Gew.-%)	-	-	-	21
<i>MB7</i> (Gew.-%)	-	95	-	-
<i>MB8</i> (Gew.-%)	-	-	95	-
Tris-(2,4,6-dimethylamino-methyl)-phenol (Gew.-%)	5	5	5	-
Quarzsand (Gew.-%)	-	-	-	32
Quarzmehl (Gew.-%)	-	-	-	47
Zugfestigkeit (MPa)	31	41	10	25
Stahlhaftung (MPa)				39
Tg (°C)	101	110	108	100

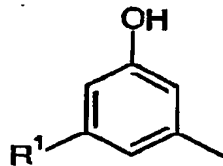
Tabelle 6 Zusammensetzungen als Klebstoff.

18/22

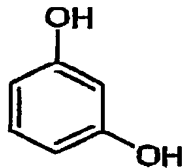
2003-0003EP

Patentansprüche

1. Zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, dass sie in der Härter-Komponente mindestens eine Mannichbase enthält und nach Aushärtung bei einer Temperatur zwischen 5°C und 60°C eine Glasumwandlungstemperatur von mehr als 80°C aufweist.
2. Zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass für die Herstellung der Mannichbase eine phenolische Verbindung der Formel (I) oder (II)



(I)



(II)

mit R¹ = H oder CH₃,

sowie Formaldehyd und mindestens ein Polyamin verwendet werden.

15

20

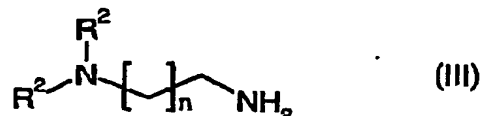
3. Zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung gemäss Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass für die Herstellung der Mannichbase eine phenolische Verbindung der Formel (I) mit R¹ = H verwendet wird.
4. Zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass für die Herstellung der Mannichbase in einer ersten Stufe mindestens eine phenolische Verbindung der Formel (I) oder (II) mit Formaldehyd in

19/22

2003-0003EP

Gegenwart eines tertiären Amins zur Reaktion gebracht wird und in einer darauf folgenden Stufe mit mindestens einem Polyamin umgesetzt wird.

5. Zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung gemäss Anspruch 4,
5 dadurch gekennzeichnet, dass das tertiäre Amin die Formel (III) aufweist



mit $\text{R}^2 = \text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ und $n = 1, 2, \text{ oder } 3$.

6. Zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung gemäss einem der
vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die
10 Mannichbase nebst sekundären auch primäre Aminogruppen aufweist.
7. Zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung gemäss einem der
vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das
Polyamin ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend DAMP, IPDA, 1,3-
15 und 1,4-Diaminocyclohexan, 1,2-Diaminocyclohexan 1,3- und 1,4-Butan-
diamin, 1,3- und 1,5-Pentandiamin, MPMD, 1,3-Xylylendiamin, 1,3-Bis-
(aminomethyl)cyclohexan, Diethylentriamin, Triethylentetramin (3,6-
Diaza-octamethyldiamin), Tetraethylenpentamin, Pentamethylen-
hexamin, Dipropylentriamin, Tripropylentetramin, Tetrapropylenpentamin,
20 4,7-Diaza-decamethylen-1,10-diamin, Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan,
Bis-(4-amino-3-methylcyclohexyl)-methan, 3(4),8(9)-Bis-(aminomethyl)-
tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan sowie Mischungen davon.
8. Zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung gemäss einem der
vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das
Polyamin ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend 1,3-Xylylendiamin,
1,3-Bis-(aminomethyl)cyclohexan, Diethylentriamin, Triethylentetramin
(3,6-Diaza-octamethyldiamin), Tetraethylenpentamin, IPDA, 1,2-
Diaminocyclohexan, 4,7-Diaza-decamethylen-1,10-diamin sowie
30 Mischungen davon.

20 / 22

2003-0003EP

- 5 9. Zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Aushärtung bei einer Temperatur zwischen 10°C und 50°C, insbesondere zwischen 10°C und 30°C erfolgt.
- 10 10. Zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass nach Aushärtung die Glasumwandlungstemperatur über 100°C liegt, insbesondere zwischen 100°C und 150 °C liegt.
11. Verwendung einer zweikomponentigen Epoxidharz-Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10 als Klebstoff.
- 15 12. Verwendung einer zweikomponentigen Epoxidharz-Zusammensetzung gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Klebstoff zur strukturellen Verstärkung eingesetzt wird.
- 20 13. Verwendung einer zweikomponentigen Epoxidharz-Zusammensetzung gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Klebstoff für das Verkleben von faserverstärkten Composites mit Bauwerken verwendet wird.
- 25 14. Verwendung einer zweikomponentigen Epoxidharz-Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10 als Kunststoff-Matrix für die Herstellung von faserverstärkten Composites.
- 30 15. Faserverstärkte Composites, dadurch gekennzeichnet, dass zu ihrer Herstellung eine zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10 verwendet wird.

21 / 22

2003-0003EP

- 5 16. Verfahren zum Verkleben, dadurch gekennzeichnet, dass eine zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10 auf mindestens eine Festkörperoberfläche angebracht wird und anschliessend mit mindestens einer weiteren Festkörperoberfläche kontaktiert wird.
- 10 17. Ausgehärtete Produkte, welche aus einer zweikomponentigen Epoxidharz-Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10 erhalten wurden.

22 / 22

2003-0003EP

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzungen, welche in der Härter-Komponente mindestens eine Mannichbase enthalten, und nach Aushärtung bei einer Temperatur zwischen 5°C und 60°C eine Glasumwandlungstemperatur von mehr als 80°C aufweisen.

Diese zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzungen finden insbesondere Anwendungen als Klebstoffe.

PCT/EP2004/050698



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**